

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-299821

(43)Date of publication of application : 04.12.1989

(51)Int.CI.

C08G 63/64

(21)Application number : 63-129178

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD
SANKO KAIHATSU KAGAKU KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 26.05.1988

(72)Inventor : OSUGA MAKOTO

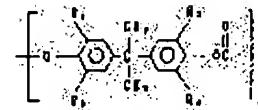
NIKI AKIHIRO
KAMISAKA TOSHIO
SAITO TORANOSUKE
KADOMACHI HIRONORI

(54) PREPARATION OF POLYESTER CARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve heat resistance by performing an ester exchange reaction of a polycarbonate with a specified diester compd.

CONSTITUTION: A polycarbonate (a) which is a polycondensate having a repeating unit of formula I (wherein R1W4 are each H or CH3) as a main constitutional unit is obtd. by performing an ester exchange reaction of bisphenol A (i) with diphenyl carbonate (ii) without solvent. Ester exchange reaction of 100 pts.wt. component (a) with 1W40 pts.wt. diester compd. (b) of formula II (wherein n is 0W1) (e.g., 4,4"-diacetoxy-p-quarterphenyl) is performed to introduce the component (b) in the molecular chain of the component (a).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 平1-299821

⑫ Int. Cl.
 C 08 G 63/64

識別記号 NQB
 庁内整理番号 6904-4 J

⑬ 公開 平成1年(1989)12月4日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ポリエステルカーボネートの製造方法

⑮ 特 願 昭63-129178
 ⑯ 出 願 昭63(1988)5月26日

⑰ 発明者 大須賀 信 大阪府高槻市奥天神町1丁目10番12号
 ⑰ 発明者 仁木 章博 大阪府三島郡島本町百山2番2号
 ⑰ 発明者 上坂 外志夫 京都府乙訓郡大山崎町円明寺小倉口1番5号
 ⑰ 発明者 斎藤 寅之助 大阪府茨木市山手台1丁目17番21号
 ⑰ 発明者 角町 博記 大阪府茨木市大手町7番20号
 ⑰ 出願人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 ⑰ 出願人 株式会社三光開発科学 大阪府茨木市五日市1丁目10番24号
 研究所
 ⑰ 代理人 弁理士 山本 秀策

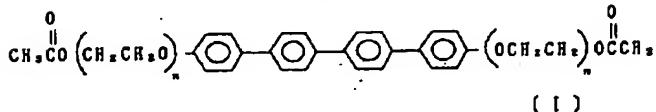
明細書

1. 発明の名称

ポリエステルカーボネートの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ポリカーボネートに、下式 (I) で表されるジエステル化合物を作用させ、エステル交換反応により該ポリカーボネートの分子鎖中に該ジエステル化合物を導入することを特徴とするポリエステルカーボネートの製造方法。



(式中、nは0または1を示す)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐熱性が向上されたポリエステルカーボネートの製造方法に関し、さらに詳しくは各種成形品、繊維、フィルム、シート、接着剤等に好適に用いられるポリエステルカーボネートの製

造方法に関する。

(従来の技術)

ポリカーボネートは強靭で、特に衝撃強度が大きく、さらに耐クリープ性、寸法安定性にも優れているので、従来からエンジニアリングプラスチックとして使用されている。しかしながら、この樹脂単独での熱変形温度は135 °C程度であり、耐熱性は他のエンジニアリングプラスチックと比較して特に高くはない。

これまで、ポリカーボネートの耐熱性、衝撃強度の厚み依存性、低温における耐衝撃性及び耐溶剤性等を改良する目的で、テレフタル酸ジクロリドあるいはイソフタル酸ジクロリドを共重合させてポリエステルカーボネートを合成する研究が行われている(例えば、特開昭55-38824号公報、特開昭53-102399号公報、特開昭60-179421号公報、特開昭58-15529号公報参照)。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記各公報に示された技術によても、ポリエステルカーボネートの耐熱性は、ボ

リアクリレート、ポリスルホン等の耐熱性には及ばず、さらなる耐熱化が望まれている。

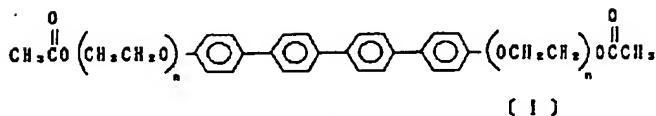
本発明は、かかる状況に鑑みて成されたものであり、耐熱性をさらに向上することにより、各種成形品、繊維、フィルム、シート、接着剤等の耐熱要求の高い分野でも使用することが可能なポリエスチルカーボネートの製造方法を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明は、(I)式で示したジエスチル化合物が既存低分子化合物中でも極めて高い融点を有しており、このジエスチル化合物をエスチル交換反応によりポリカーボネートの分子鎖中に導入することによって、好ましく耐熱化されたポリエスチルカーボネートを得ることができるという知見に基づいている。

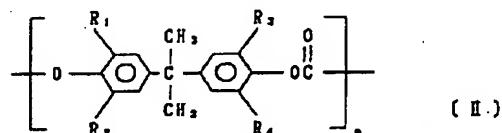
すなわち、本発明のポリエスチルカーボネートの製造方法は、ポリカーボネートに、下式(I)で表されるジエスチル化合物を作用させ、エスチル交換反応により該ポリカーボネートの分子鎖中

に該ジエスチル化合物を導入することを特徴としており、そのことにより上記目的が達成される。



(式中、nは0または1を示す)

本発明で使用されるポリカーボネートは、一般式(II)



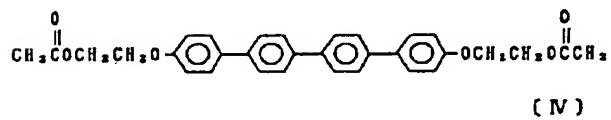
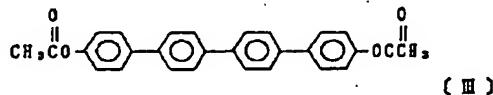
(式中、R₁、R₂、R₃、R₄はそれぞれHまたはCH₃を示す)

で表される繰り返し単位を主要構成単位とする重縮合体である。

このポリカーボネートは、通常公知の方法で製造可能である。例えば、ビスフェノールAとジフ

エニルカーボネートとの無溶剤条件下におけるエスチル交換反応(エスチル交換法)や、溶媒および脱酸剤の存在下におけるビスフェノールAとホスゲンとの脱塩重縮合反応(ホスゲン法)が挙げられる。

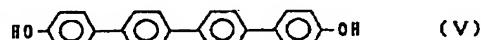
また、本発明で使用されるジエスチル化合物とは、次式(III)で表される4,4'-(ジアセトキシ)ークォーターフェニル、または次式(IV)で表される4,4'-(ジ(2-アセトキシエトキシ)ークォーターフェニルである。



上記(III)式で表される4,4'-(ジアセトキシ)ークォーターフェニルは、Journal of Chemical

Society, 1379~85(1940)に記載された方法に準じて4,4'-(ジヒドロキシ)ークォーターフェニル(下式(V)で表される)を合成し、それに続くアセトキシ化反応により合成される。

また、上記(IV)式で表される4,4'-(ジ(2-アセトキシエトキシ)ークォーターフェニルは、(V)式で示される4,4'-(ジヒドロキシ)ークォーターフェニルを製造した後、エチレンオキサイドを付加させ、次いでアセトキシ化反応により合成される。



前記ジエスチル化合物の配合量は、ポリカーボネート100重量部に対して1~40重量部が好ましい。ジエスチル化合物の配合量がポリカーボネート100重量部に対して1重量部未満の場合には、得られたポリエスチルカーボネートの耐熱性を向上する充分な効果が得られず、またジエスチル化合物の配合量が、ポリカーボネート100重量部に

対して40重量部を越える場合には、物理的に脆いポリエステルカーボネートが得られる。

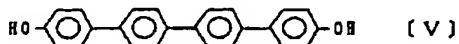
(実施例)

以下に本発明の実施例を詳細に説明する。

実施例1

<4,4'-'ジアセトキシ-p-クォーターフェニルの合成>

4,4'-'ジアセトキシ-p-クォーターフェニルの前駆体である4,4'-'ジヒドロキシ-p-クォーターフェニル(下式(V)で表される)を、Journal of Chemical Society, 1379~85(1940)に記載の方法により合成した。



次に、このジヒドロキシ化合物と無水酢酸とを、モル比で1:1~1.2となるように配合し、スルホラン溶媒中、160°Cで3時間反応させた後、再結晶を行うことにより、4,4'-'ジアセトキシ-

と等モル量のテレフタル酸とを配合し、実施例1と同様の方法でポリエステルカーボネートを合成した。得られたポリエステルカーボネートについて、実施例1と同様の方法で熱変形温度を測定した。結果を第1表に示す。

実施例2

実施例1で使用したポリカーボネート100重量部に対し、実施例1で合成した4,4'-'ジアセトキシ-p-クォーターフェニル30重量部と、これと等モル量のテレフタル酸とを配合し、実施例1と同様の方法でポリエステルカーボネートを合成した。得られたポリエステルカーボネートについて、実施例1と同様の方法で熱変形温度を測定した。結果を第1表に示す。

比較例1

実施例1で使用したポリカーボネートのみの熱変形温度を実施例1と同様の方法で測定した。結果を第1表に示す。

(以下余白)

p-クォーターフェニルを得た。

偏光顕微鏡観察及び示差熱分析の結果、この化合物は高温で液晶状態となり、結晶から液晶相への転移温度は340°C、液晶相から等方相への転移温度は346°Cであった。

<ポリエステルカーボネートの合成>

ポリカーボネート(帝人化成社製、パンライトL-1225)100重量部に対し、上記で合成した4,4'-'ジアセトキシ-p-クォーターフェニル5重量部と、これと等モル量のテレフタル酸とを配合し、0.1mmHg以下の減圧下、350°Cで5時間熔融することにより、エステル交換反応を行った。

このようにして得られたポリエステルカーボネートを360°Cでプレス成形して得られたシートの熱変形温度(荷重18.6kg/cm²)をASTM D648に準拠して測定した。結果を第1表に示す。

実施例2

実施例1で使用したポリカーボネート100重量部に対し、実施例1で合成した4,4'-'ジアセトキシ-p-クォーターフェニル10重量部と、これ

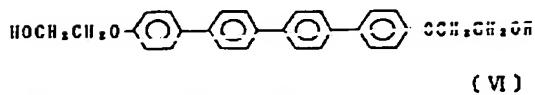
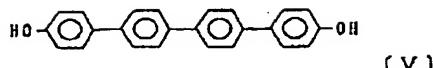
第1表

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
熱変形温度(°C)	153	166	229	134

実施例4

<4,4'-'ジ(2-アセトキシエトキシ)-p-クォーターフェニルの合成>

実施例1で得られた4,4'-'ジヒドロキシ-p-クォーターフェニル(下式(V)で表される)を、炭酸ナトリウムの存在下で炭酸エチレンと反応させることにより、4,4'-'ジヒドロキシ-p-クォーターフェニルのエチレン付加物(下式(VI)で表される)を合成した。次に、この化合物と無水酢酸とを、モル比で1:1~1.2となるように配合し、スルホラン溶媒中、160°Cで3時間反応させた後、再結晶を行うことにより、4,4'-'ジ(2-アセトキシエトキシ)-p-クォーターフェニルを得た。



偏光顕微鏡観察及び示差熱分析の結果、この化合物は高温で液晶状態となり、結晶から液晶相への転移温度は329 ℃、液晶相から等方相への転移温度は387 ℃であった。

＜ポリエステルカーボネートの合成＞

実施例1で使用したポリカーボネート100 重量部に対し、上記で合成した4,4'-(2-アセトキシエトキシ)-p-クォーターフェニル5重量部と、これと等モル量のテレフタル酸とを配合し、0.1mmHg 以下の減圧下、350 ℃で5時間培養することによりエステル交換反応を行った。

このようにして得られたポリエステルカーボネートを360 ℃でプレス成形してシートを得、このシートの熱変形温度を実施例1と同様にして測定

した。結果を第2表に示す。

実施例5

実施例1で使用したポリカーボネート100 重量部に対し、実施例4で合成した4,4'-(2-アセトキシエトキシ)-p-クォーターフェニル10重量部と、これと等モル量のテレフタル酸とを配合し、実施例4と同様の方法でポリエステルカーボネートを合成した。得られたポリエステルカーボネートについて、実施例1と同様の方法で熱変形温度を測定した。結果を第2表に示す。

実施例6

実施例1で使用したポリカーボネート100 重量部に対し、実施例4で合成した4,4'-(2-アセトキシエトキシ)-p-クォーターフェニル30重量部と、これと等モル量のテレフタル酸とを配合し、実施例4と同様の方法でポリエステルカーボネートを合成した。得られたポリエステルカーボネートについて、実施例1と同様の方法で熱変形温度を測定した。結果を第2表に示す。

第2表

	実施例4	実施例5	実施例6
熱変形温度 (℃)	149	163	217

上記の第1表及び第2表の結果から、ポリカーボネートの分子鎖に上記ジエステル化合物を導入することにより、得られるポリエステルカーボネートの耐熱性が向上することが確認された。

また、ポリカーボネート100 重量部に対するジエステル化合物の配合量が40重量部を越える場合には、全てのジエステル化合物がエステル交換反応することができず物理的に脆い生成物が得られ、シート状に成形することができなかった。

(発明の効果)

このように、本発明によれば、耐熱性に優れたポリエステルカーボネートを得ることができ、耐熱要求の高い分野でも使用することができる。しかも、エステル交換反応によってジエステル化合

物をポリカーボネートの分子鎖中に導入することができる、ポリエステルカーボネートの製造が簡略であって生産性を高めることができると共に、既に製造されたポリカーボネートを簡単に耐熱化することもできる。

以上

代理人 弁理士 山本秀策

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成6年(1994)7月19日

【公開番号】特開平1-299821

【公開日】平成1年(1989)12月4日

【年通号数】公開特許公報1-2999

【出願番号】特願昭63-129178

【国際特許分類第5版】

C08G 63/64 NQB 7107-4J

手続補正書

平成5年4月30日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第129178号

2. 発明の名称

ポリエステルカーボネートの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

名称 (217) 積水化学工業株式会社

代表者 廣田 静

(ほか1名)

4. 代理人

住所 〒540 大阪府大阪市中央区城見

一丁目2番21号 クリスタルタワー13階

氏名 (7828) 弁理士 山本 秀策

電話(大阪) 06-949-3910

以上

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第2頁19~20行の「技術によても」を「技術によっても」と訂正します。

(2) 明細書第3頁4行の「向上する」を「向上させる」と訂正します。

(3) 明細書第6頁9行の「オキサイドを」を「オキサイド等を」と訂正します。

(4) 明細書第6頁下から3~2行の「向上する」を「向上させる」と訂正します。

(5) 明細書第7頁下から3行の「1:1~1.2」を「1:2~2.2」と訂正します。

(6) 明細書第10頁下から5行の「1:1~1.2」を「1:2~2.2」と訂正します。